

P23554

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : T. HIRAIDE et al.

Serial No. : Not Yet Assigned

Filed : Concurrently Herewith

For : CALCIUM PHOSPHATE-SYNTHETIC RESIN COMPOSITE BODY CONTAINING  
CALCIUM PHOSPHATE BLOCK AND METHOD FOR PRODUCING THEREOF


**CLAIM OF PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

Applicant hereby claims the right of priority granted pursuant to 35 U.S.C. 119 based upon Japanese Application No. 2002-200085, filed 09 July 2002. As required by 37 C.F.R. 1.55, a certified copy of the Japanese application is being submitted herewith.

Respectfully submitted,  
T. HIRAIDE et al.

  
\_\_\_\_\_  
Bruce H. Bernstein  
Reg. No. 29,027

July 9, 2003  
GREENBLUM & BERNSTEIN, P.L.C.  
1950 Roland Clarke Place  
Reston, VA 20191  
(703) 716-1191

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月 9日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-200085

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-200085 ]

出 願 人

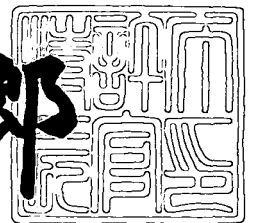
Applicant(s):

ペンタックス株式会社

2003年 4月11日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3025208

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP01827

【提出日】 平成14年 7月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 A61L 27/12  
C04B 37/00  
C01B 25/32

【発明者】

【住所又は居所】 東京都板橋区前野町 2 丁目 3 6 番 9 号 旭光学工業株式会社内

【氏名】 平出 恒男

【発明者】

【住所又は居所】 東京都板橋区前野町 2 丁目 3 6 番 9 号 旭光学工業株式会社内

【氏名】 久保田 幸雄

【特許出願人】

【識別番号】 000000527

【氏名又は名称】 旭光学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080012

【弁理士】

【氏名又は名称】 高石 橘馬

【電話番号】 03(5228)6355

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009324

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9006367  
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リン酸カルシウムブロックを含むリン酸カルシウム－合成樹脂複合体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リン酸カルシウムブロックと、リン酸カルシウム粒子と、予め少なくとも部分的に架橋されている合成樹脂粒子Iと、架橋されていない合成樹脂粒子IIとを加圧加熱処理してなるリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記複合体の表面の少なくとも一部に前記リン酸カルシウムブロックが露出していることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウム粒子の含有量が、前記合成樹脂粒子I及びII、並びに前記リン酸カルシウム粒子の合計量に対して80重量%以下であることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記合成樹脂粒子同士が接合していることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記合成樹脂粒子I及びIIが非水溶性のアクリル系樹脂又はポリスチレン樹脂からなることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウムブロック及び／又は前記リン酸カルシウム粒子が焼成されていることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウムブロック及び前記リン酸カルシウム粒子は多孔質であることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウムブロックは 1 mm以上の厚さを有することを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂

複合体において、前記合成樹脂IIの含有量が、前記合成樹脂粒子I及びIIの合計量に対して0.2～50重量%であることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウムブロック及び前記リン酸カルシウム粒子におけるカルシウム／リンのモル比が1.4～2.0であることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項10】 請求項1～9のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウム粒子は0.001～10 mmの平均粒径を有することを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項11】 リン酸カルシウムブロックと、予め少なくとも部分的に架橋されている合成樹脂粒子Iと、架橋されていない合成樹脂粒子IIとを加圧加熱処理してなるリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記複合体の表面の少なくとも一部に前記リン酸カルシウムブロックが露出していることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項12】 請求項11に記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記合成樹脂粒子同士が接合していることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項13】 請求項11～12のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記合成樹脂粒子I及びIIが非水溶性のアクリル系樹脂又はポリスチレン樹脂からなることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項14】 請求項11～13のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウムブロックが焼成されていることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項15】 請求項11～14のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウムブロックは多孔質であることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項16】 請求項11～15のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウムブロックは1 mm以上の厚さを有すること

を特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項17】 請求項11～16のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記合成樹脂粒子IIの含有量が、前記合成樹脂粒子I及びIIの合計量に対して0.2～50重量%であることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項18】 請求項11～17のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウムブロックのカルシウム／リンのモル比が1.4～2.0であることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項19】 請求項1～10のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体を製造する方法において、(a)前記複合体の表面の少なくとも一部に前記リン酸カルシウムブロックが存在し、前記リン酸カルシウム粒子を前記合成樹脂粒子が包囲するように、前記リン酸カルシウムブロックと、前記リン酸カルシウム粒子と、前記合成樹脂粒子I及びIIとを成型型に充填する工程と、(b)前記合成樹脂粒子同士が接合するように前記成型型内の充填物を加圧加熱処理する工程とを有することを特徴とする方法。

【請求項20】 請求項11～18のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体を製造する方法において、(c)前記複合体の表面の少なくとも一部に前記リン酸カルシウムブロックが存在するように、前記リン酸カルシウムブロックと、前記合成樹脂粒子I及びIIとを成型型に充填する工程と、(d)前記合成樹脂粒子同士が接合するように前記成型型内の充填物を加圧加熱処理する工程とを有することを特徴とする方法。

【請求項21】 請求項19又は20に記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体の製造方法において、前記リン酸カルシウムブロック（又は前記リン酸カルシウムブロック及び／又は前記リン酸カルシウム粒子）を焼成する工程を有することを特徴とする方法。

【請求項22】 請求項21に記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体の製造方法において、前記リン酸カルシウムブロック及び前記リン酸カルシウム粒子の焼成温度が500℃～1300℃であることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、優れた加工性、耐衝撃性及び耐水性を有するとともに、生体適合性の高いリン酸カルシウム－合成樹脂複合体、及びその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

リン酸カルシウムは生体適合性に優れ、人口歯根、骨補強材、歯科用セメント等の生体材料として利用されているが、セラミックスであるために靱性に劣り、耐衝撃性を必要とする部分には使用できない。そのため、人口歯根、骨補強材等はチタンやステンレススチール等、人体為害性のない金属材料により形成されている。しかしながら、生体適合性の観点からはリン酸カルシウム系化合物の方がはるかに優れているため、リン酸カルシウム系化合物、なかでもハイドロキシアパタイトを使用することが望まれている。

【 0 0 0 3 】

このような事情下で、リン酸カルシウム系化合物をガラス材料、金属材料、合成樹脂と複合化することが試みられており、既に一部は実用化されている。ところがガラス材料と複合化した場合、ガラスが生体内で経時的に溶出するだけでなく、靱性が不足するという問題がある。

【 0 0 0 4 】

リン酸カルシウム系化合物と金属材料との複合材は、一般に金属枠内にリン酸カルシウム系化合物粒子を埋設するか、金属粉体とリン酸カルシウム系化合物との混合物を焼成することにより得られる。しかしながら、前者の場合、生体内でリン酸カルシウム系化合物のズレが生じる恐れがある。また後者の場合、複合焼成体の表面に露出しているリン酸カルシウム系化合物粒子が脱落しやすい。

【 0 0 0 5 】

溶融した合成樹脂とリン酸カルシウム粒子とを混練し、複合化する試みも行われているが、混練時にリン酸カルシウム粒子が崩壊しやすく、また複合体を成形加工する際に溶融した合成樹脂が、リン酸カルシウム粒子の表面を覆いやすい欠点がある。さらに切削加工時にバリが生じるといった問題もある。



## 【 0 0 0 6 】

このため本出願人は先に、リン酸カルシウム粒子と合成樹脂の架橋粒子とを加圧加熱処理することにより、合成樹脂の架橋粒子同士を接合させることを提案した（特願2001-064032号）。さらに架橋されていない合成樹脂粒子を用い、合成樹脂粒子同士を接合させることにより、水分に対して安定なリン酸カルシウム－合成樹脂複合体を作製することを提案した（特願2001-343489号）。しかし、これらの複合体は優れた加工性、耐衝撃性及び耐水性を有するが、合成樹脂粒子がリン酸カルシウム粒子を包囲するように存在するため、リン酸カルシウム粒子の表面積が小さい。そのため複合体の生体適合性はそれほど高くないという問題がある。

## 【 0 0 0 7 】

リン酸カルシウム粒子と合成樹脂の架橋粒子との複合体に生体適合性の極めて高いブロック状のリン酸カルシウムを複合化させる試みも行われているが、リン酸カルシウムブロックが脱離しやすいという欠点がある。またリン酸カルシウムブロックは靱性に劣るため、成形加工時に崩壊してしまうという問題もある。

## 【 0 0 0 8 】

従って本発明の目的は、優れた加工性、耐衝撃性及び耐水性を有するとともに、生体適合性の高いリン酸カルシウム－合成樹脂複合体、及びその製造方法を提供することである。

## 【 0 0 0 9 】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、リン酸カルシウム－合成樹脂複合体に生体適合性の極めて高いリン酸カルシウムブロックを含ませ、それを複合体の表面の少なくとも一部に露出させると、リン酸カルシウム－合成樹脂複合体の加工性、耐衝撃性、耐水性及び生体適合性はいっそう高まることを発見し、本発明に想到した。

## 【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体は、リン酸カルシウムブロック（又はリン酸カルシウムブロック及びリン酸カルシウム粒子）と、予め

少なくとも部分的に架橋した合成樹脂粒子Iと、架橋されていない合成樹脂粒子Iとを加圧加熱処理してなり、複合体の表面の少なくとも一部にリン酸カルシウムブロックが露出していることを特徴とする。

## 【 0 0 1 1 】

本発明のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体では、加圧加熱処理時に、合成樹脂粒子Iはある程度形状を保ったまま軟化し、架橋されていないために熱可塑性を有する合成樹脂粒子IIが軟化するか溶融する。リン酸カルシウムブロックが多孔質である場合は、軟化あるいは溶融した合成樹脂粒子がリン酸カルシウムブロックの細孔に入り込むのが好ましい。合成樹脂粒子がリン酸カルシウムブロックに接合することにより、リン酸カルシウムブロックを複合体中で強固に固定するのが好ましい。

## 【 0 0 1 2 】

リン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、予め少なくとも部分的に架橋した合成樹脂粒子I及び架橋されていない合成樹脂粒子IIからなる合成樹脂粒子同士は接合しているのが好ましい。加圧加熱処理により、合成樹脂粒子Iはある程度形状を保ったまま軟化して接合し、合成樹脂粒子IIは軟化するか溶融して各粒子間の空隙に入り込む。各粒子間の空隙を充填する合成樹脂粒子IIはバインダーとして機能する。

## 【 0 0 1 3 】

通常の状態ではリン酸カルシウム粒子は合成樹脂粒子I及びIIによって強固に保持されているのみならず、合成樹脂粒子I及びII同士も強固に接合しているが、切削研磨時にはリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子との界面並びに合成樹脂粒子I及びII同士の界面でそれぞれ剥離が起こる。従ってリン酸カルシウム粒子を含有するリン酸カルシウム－合成樹脂複合体は極めて加工性に優れている。

## 【 0 0 1 4 】

リン酸カルシウムブロックは生体適合性の観点から多孔質であるのが好ましい。リン酸カルシウムブロックのカルシウム／リンのモル比は1.4～2.0であるのが好ましい。また実用上、リン酸カルシウムブロックは少なくとも1 mm以上の厚さを有し、焼成したものが好ましい。

## 【 0 0 1 5 】

リン酸カルシウム粒子は生体適合性の観点から多孔質粒子であるのが好ましい。リン酸カルシウム粒子の平均粒径は0.001~10 μmであるのが好ましく、カルシウム／リンのモル比は1.4~2.0であるのが好ましい。またリン酸カルシウム粒子は焼成されているものが好ましい。

## 【 0 0 1 6 】

合成樹脂粒子I及びIIはいずれも非水溶性アクリル系樹脂又はポリスチレン樹脂からなるのが好ましく、ポリメチルメタクリレートからなるのが特に好ましい。架橋されていない合成樹脂粒子IIの含有量は、合成樹脂粒子I及びIIの合計量に対して0.2~50重量%であるのが好ましい。

## 【 0 0 1 7 】

リン酸カルシウム粒子を含有する複合体の場合、リン酸カルシウム粒子の含有量は、リン酸カルシウム粒子と合成樹脂I及びIIの合計量に対して80重量%以下であるのが好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

本発明のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の製造方法は、(a)前記リン酸カルシウムブロック（又はリン酸カルシウムブロック及びリン酸カルシウム粒子）と、前記合成樹脂粒子I及びIIとを成型型に充填し、その際前記リン酸カルシウムブロックが前記複合体の表面の少なくとも一部に存在し、かつ前記リン酸カルシウム粒子を使用する場合には前記合成樹脂粒子が前記リン酸カルシウム粒子を包囲するようにし、(b)前記合成樹脂粒子同士が接合するように前記成型型内の充填物を加圧加熱処理することを特徴とする。

## 【 0 0 1 9 】

前記リン酸カルシウムブロック（又は前記リン酸カルシウムブロック及び／又は前記リン酸カルシウム粒子）は焼成しておくのが好ましい。焼成温度は500℃~1300℃であるのが好ましい。

## 【 0 0 2 0 】

## 【発明の実施の形態】

## [1] リン酸カルシウム-合成樹脂複合体

リン酸カルシウム－合成樹脂複合体は、リン酸カルシウムブロック（又はリン酸カルシウムブロック及びリン酸カルシウム粒子）と、予め少なくとも部分的に架橋されている合成樹脂粒子Iと、架橋されていない合成樹脂粒子IIからなる。

## 【 0 0 2 1 】

## (1) リン酸カルシウムブロック

リン酸カルシウムブロックのカルシウム／リンのモル比は1.4～2.0とするのが好ましい。リン酸カルシウムブロックの具体例としては、ハイドロキシアパタイト、フッ素アパタイト等のアパタイト類、リン酸三カルシウム及びリン酸四カルシウム等、又はこれらの混合粉体が挙げられる。

## 【 0 0 2 2 】

リン酸カルシウムブロックは多孔質であっても緻密であってもよいが、多孔質の方が好ましい。多孔質の場合、気孔率は5～80%であるのが好ましい。リン酸カルシウムブロックの細孔は大小様々であるが、20～2000  $\mu\text{m}$ の径を有するのが好ましい。

## 【 0 0 2 3 】

リン酸カルシウムブロックの形状は特に限定されず、角柱形状や円柱形状等とすることができる。リン酸カルシウムブロックの厚さは特に限定されないが、実用上の観点から、1 mm以上であるのが好ましい。

## 【 0 0 2 4 】

## (2) リン酸カルシウム粒子

本発明のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体としては、リン酸カルシウム粒子を含有するものと、含有しないものがある。リン酸カルシウム粒子を含有する場合、その組成はリン酸カルシウムブロックと同じであるのが好ましい。リン酸カルシウム粒子は多孔質粒子でも緻密粒子でも良いが、多孔質の方が好ましい。多孔質粒子の場合、気孔率は20～70%であるのが好ましい。多孔質粒子の細孔は大小様々であるが、10～2000  $\mu\text{m}$ の径を有するのが好ましい。

## 【 0 0 2 5 】

リン酸カルシウム粒子は、平均粒径が0.001～10 mmとなるように粒度調整するのが好ましい。リン酸カルシウム粒子のより好ましい平均粒径は0.01～6 mmであ

る。リン酸カルシウム粒子の平均粒径が10 mm超であると、使用時にリン酸カルシウム-合成樹脂複合体からリン酸カルシウム粒子が脱落しやすくなるので好ましくない。また、0.001 mm未満であると、凝集しやすく分散性が悪くなる上にコストが高くなる。

#### 【 0 0 2 6 】

リン酸カルシウム粒子は、加圧加熱処理前に焼成するのが好ましい。焼成温度は500～1300℃が好ましく、700～1200℃がより好ましい。仮焼成温度が500℃より低いと、加圧加熱処理中にリン酸カルシウム粒子が崩壊しやすくなり、特に多孔質のリン酸カルシウム粒子の場合、加圧により変形し、気孔がつぶれて気孔性が失われる。また焼成温度が1300℃より高いと、リン酸カルシウム系化合物の分解又は劣化が起こるので好ましくない。

#### 【 0 0 2 7 】

焼成時間(上記焼成温度を保持する時間)は、1～10時間とするのが好ましい。焼成時間が1時間未満であると焼成によるリン酸カルシウム粒子の補強効果が十分に得られない。また10時間を超えて処理しても効果に変化が見られず、コスト高となるだけである。より好ましい焼成時間は2～5時間である。焼成雰囲気は特に限定されないが、リン酸カルシウム粒子の分解を防止するために、大気中で行うのが好ましい。

#### 【 0 0 2 8 】

### (3) 合成樹脂粒子

合成樹脂粒子は、予め少なくとも部分的に架橋した合成樹脂粒子I、及び架橋されていない合成樹脂粒子IIからなる。予め少なくとも部分的に架橋した合成樹脂粒子I及び架橋されていない合成樹脂粒子IIとしては、人体為害性のないものであれば限定的でなく、公知の材料を用いることができる。合成樹脂粒子I及びIIは好ましくは非水溶性のアクリル系樹脂、ポリスチレン樹脂等からなり、特に好ましくは、ポリメチルメタクリレートからなる。合成樹脂粒子I及びIIは同じ材料を用いてもよいし、異なる材料を用いてもよい。

#### 【 0 0 2 9 】

合成樹脂粒子I及びIIの平均粒径はいずれも0.05～500  $\mu$ mであるのが好ましく

、0.1～100 $\mu$ mであることがより好ましい。また合成樹脂粒子の平均粒径は、リン酸カルシウム粒子の平均粒径よりも小さいのが好ましい。

#### 【0030】

合成樹脂粒子IIの含有量は、合成樹脂粒子I及びIIの合計量に対して0.2～50重量%であるのが好ましい。合成樹脂粒子IIの含有量が0.2%未満の場合、複合体は水分に対する十分な安定性を得ることができない。また含有量が50重量%超の場合、加圧加熱処理する工程で多孔性のリン酸カルシウム粒子内に合成樹脂粒子IIが侵入する恐れがあるのみならず、複合体の加工性も低い。

#### 【0031】

#### (4) リン酸カルシウム－合成樹脂複合体の構造

本発明のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体は、リン酸カルシウムブロックが表面の少なくとも一部に露出している。

#### 【0032】

図1～図5は本発明の各実施例によるリン酸カルシウム－合成樹脂複合体3を示す。各図において、(a)は複合体3の斜視図であり、(b)はそのA－A断面図を示す。図1～図3はリン酸カルシウム粒子を含有するリン酸カルシウム－合成樹脂複合体3の例を示し、図4及び図5はリン酸カルシウム粒子を含有していないリン酸カルシウム－合成樹脂複合体3の例を示す。

#### 【0033】

図1に示すリン酸カルシウム－合成樹脂複合体3は、リン酸カルシウムブロック200と、リン酸カルシウム粒子100及び合成樹脂粒子の混合物からなる層3aとからなる二層構造を有する。層3a中の合成樹脂粒子は、予め少なくとも部分的に架橋されている合成樹脂粒子I及び架橋されていない合成樹脂粒子IIからなる。架橋合成樹脂粒子I及び架橋されていない合成樹脂粒子IIはリン酸カルシウム粒子100を取り囲み、密着している。

#### 【0034】

図2に示すリン酸カルシウム－合成樹脂複合体3は、リン酸カルシウム粒子100及び合成樹脂粒子の混合物からなる層3aの一部にリン酸カルシウムブロック200が嵌め込まれた構造を有する。リン酸カルシウムブロック200は複合体3の2つ

の面に露出している。それ以外は図 1 に示すリン酸カルシウム－合成樹脂複合体 3 と同じである。

#### 【 0 0 3 5 】

図 3 に示すリン酸カルシウム－合成樹脂複合体 3 は、リン酸カルシウム粒子 100 及び合成樹脂粒子の混合物からなる層 3a の上下面のそれぞれの中央部にリン酸カルシウムブロック 200 が嵌め込まれた構造を有する。リン酸カルシウムブロック 200 は複合体 3 の上下面に露出しており、上下から層 3a を挟んで層 3a と密着している。それ以外は図 1 に示すリン酸カルシウム－合成樹脂複合体 3 と同じである。

#### 【 0 0 3 6 】

図 4 に示すリン酸カルシウム－合成樹脂複合体 3 は、予め少なくとも部分的に架橋されている合成樹脂粒子 I 及び架橋されていない合成樹脂粒子 II からなる層 3b と、層 3b を挟持する一対のリン酸カルシウムブロック 200 とからなる三層構造を有する。層 3b 中の合成樹脂粒子は架橋合成樹脂粒子 I と架橋されていない合成樹脂粒子 II とが互いに密着している。

#### 【 0 0 3 7 】

図 5 に示すリン酸カルシウム－合成樹脂複合体 3 は、予め少なくとも部分的に架橋されている合成樹脂粒子 I 及び架橋されていない合成樹脂粒子 II からなる円柱状の層 3b と、その外側面を被覆する円筒状のリン酸カルシウムブロック 200 とからなる。それ以外は図 4 に示すリン酸カルシウム－合成樹脂複合体 3 と同じである。

#### 【 0 0 3 8 】

### [2] リン酸カルシウム－合成樹脂複合体の製造方法

#### (1) リン酸カルシウムブロックの製造

リン酸カルシウムブロックは公知の方法を用いて製造してよいが、特開平 2-167868 号及び特開平 8-48583 号に記載の方法に基づいて製造するのが好ましい。特開平 2-167868 号に記載のリン酸カルシウムブロックの製造方法は、(I)リン酸カルシウム系化合物粉体と高分子物質とを含むスラリー又は流動性ゲルを発泡させた後増粘又はゲル化し、得られた発泡成形体を必要に応じて焼成する方法であり

、特開平8-48583号に記載のリン酸カルシウムブロックの製造方法は、(II)リン酸カルシウム系化合物粉体と高分子物質との混合物を加圧により圧粉体に成形し、得られた圧粉体を焼成する方法である。

#### 【 0 0 3 9 】

### (2) リン酸カルシウム－合成樹脂複合体の製造

#### (I) 加圧加熱処理装置

本発明は、リン酸カルシウム－合成樹脂複合体を製造するのに加圧加熱法を利用する。リン酸カルシウム－合成樹脂複合体としては、リン酸カルシウム粒子を含有するものと含有しないものがあり、リン酸カルシウム粒子を含有する複合体の製造方法の実施例を以下に記載するが、リン酸カルシウム粒子を含有しない複合体も同様な加圧加熱法により得ることができる。

#### 【 0 0 4 0 】

リン酸カルシウム－合成樹脂複合体を製造するのに好ましい加圧加熱法としては、熱源に接続した一对の型の間にはリン酸カルシウムブロックと、リン酸カルシウム粒子と、予め少なくとも部分的に架橋されている合成樹脂粒子Iと、架橋されていない合成樹脂粒子IIとからなる混合物とを充填し、加圧しながら加熱する方法が挙げられる。加圧加熱は真空中、又は $N_2$ やHe、Ar等の不活性ガス雰囲気中で行うのが好ましい。

#### 【 0 0 4 1 】

図6～図8は、真空又は不活性ガス雰囲気中で加圧加熱処理を行う装置の一例を示す。図6において、加圧加熱装置1は、真空ポンプ7が設けられた真空チャンバー6と、その中に配置された成形型2と、成形型2内のキャビティ2aに加えられたリン酸カルシウムブロックと、リン酸カルシウム粒子と、合成樹脂粒子I及びIIとからなる混合物3aとを加圧及び加熱する一对のパンチ4a、4bと、各パンチ4a、4bを駆動するラム5a、5bとを有する。成形型2内には、処理温度を測定するための熱電対（図示せず）が設けられている。またガスポンプ11にはガス導入口及びガスポンベ（図示せず）が設けられている。

#### 【 0 0 4 2 】

各ラム5a、5bは、加圧駆動機構9により駆動されて混合物3を加圧するととも



に、給電端子（図示せず）を介して接続した電源 8 から電力の供給を受け、パンチ 4a、4b を加熱する。制御部 10 は加圧駆動機構 9、電源 8、真空ポンプ 7 及び熱電対に接続しており、成型型 2 内の加圧力及び加熱温度、真空チャンパー 6 内の真空度等を制御する。

## 【 0 0 4 3 】

図 7 に示すように、成型型 2 は環状構造を有し、断面が円形、小判形、長方形等のキャビティー 2a を有する。各パンチ 4a、4b は成型型 2 のキャビティー 2a 内を上下動するように、キャビティー 2a よりも僅かに小さい断面を有する。各パンチ 4a、4b はラム 5a、5b に固定されている。

## 【 0 0 4 4 】

## (II) 充填

リン酸カルシウムブロックが複合体の表面の少なくとも一部に露出し、合成樹脂粒子 I 及び II がリン酸カルシウム粒子を取り囲むように、リン酸カルシウムブロックと、混合物 3a とを成型型 2 のキャビティー 2a に充填する。

## 【 0 0 4 5 】

リン酸カルシウム粒子の含有量は、合成樹脂 I 及び II、並びにリン酸カルシウム粒子の合計量に対して 80 重量% 以下であるのが好ましい。リン酸カルシウム粒子の含有量が 80 重量% 超だと、リン酸カルシウム粒子の周囲が合成樹脂粒子で満たされず、リン酸カルシウム粒子が脱落しやすくなる。

## 【 0 0 4 6 】

## (III) 加圧加熱処理

図 8 に示すように、リン酸カルシウムブロックと、混合物 3a とをキャビティー 2a に充填した後、真空チャンパー 6 を密閉して真空ポンプ 7 により脱気し、1Pa 程度の真空度に保つ。その後  $N_2$  や He、Ar 等の不活性ガスを導入してもよい。この処理で脱酸素（低濃度）状態にすることにより、合成樹脂の酸化分解を防止できる。

## 【 0 0 4 7 】

制御部 10 により加圧駆動機構 9 が作動すると、ラム 5a、5b の少なくとも一方が互いに近接する方向に移動し、これらに固定されたパンチ 4a、4b は混合物 3 を加

圧する。パンチ4a、4bによる加圧力は0.5～50 MPaとするのが好ましく、1.0～20 MPaとするのがより好ましい。加圧力が0.5 MPaより小さいと合成樹脂粒子とリン酸カルシウムブロック及び合成樹脂粒子同士の接合が不十分となり、複合体からリン酸カルシウムブロック及びリン酸カルシウム粒子が脱落しやすくなる。また50 MPaより大きくしてもそれに見合う形態保持性の向上が得られず、かえってリン酸カルシウムブロック及びリン酸カルシウム粒子が崩壊する等の問題が生じるだけである。

## 【 0 0 4 8 】

電源8によってパンチ4a、4bを加熱することにより、混合物3は加圧下で加熱される。混合物3の加熱は、予め設定した昇温プログラムに従って行うのがよい。その場合、成形型2に設けられた熱電対（図示せず）により混合物3の温度を検出し、熱電対の出力を制御部10に入力する。制御部10は入力した温度データに基づき昇温プログラム通りに昇温するための信号を作成し、それを電源8に出力する。電源8は制御部10からの命令に従い、適当な電流をラム5a、5bに供給する。

## 【 0 0 4 9 】

加熱温度は、130～300℃であるのが好ましく、150～250℃であるのがより好ましい。加熱温度が130℃未満だと合成樹脂粒子同士、合成樹脂粒子とリン酸カルシウムブロック、及び合成樹脂粒子とリン酸カルシウム粒子の密着が不十分となり、複合体からリン酸カルシウムブロック及びリン酸カルシウム粒子が脱落しやすい。また加熱温度が300℃超だと合成樹脂粒子が粒子形状を保てず、溶融して一体化してしまう場合があるので好ましくない。

## 【 0 0 5 0 】

加熱時間（加熱温度を保持する時間）は1～30分間とするのが好ましい。加熱時間が1分より短いと合成樹脂粒子同士、合成樹脂粒子とリン酸カルシウムブロック、及び合成樹脂粒子とリン酸カルシウム粒子の密着が不十分であり、また30分より長くても密着力は向上しないので好ましくない。より好ましい加熱時間は3～10分間である。

## 【 0 0 5 1 】

加圧加熱処理終了後のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体を室温まで放冷し、成形型より取り出す。複合体の表面にリン酸カルシウム粒子が十分露出していない場合は、表面を研削してもよい。

【 0 0 5 2 】

【実施例】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【 0 0 5 3 】

実施例 1

1重量%のメチルセルロースを含有する水溶液20 gに、平均粒径 $30\mu\text{m}$ のリン酸カルシウム粉体10 gを加え、所定のスピードかつ時間で混練した。得られた発泡スラリーを成形型枠内に流し込み成形し、 $80^{\circ}\text{C}$ で72時間乾燥後 $900^{\circ}\text{C}$ の大気炉で4時間焼成した。更に機械加工により、気孔率30%の $8\text{mm}\times 25\text{mm}\times$ 厚さ $3\text{mm}$ の外形としたリン酸カルシウムブロック（カルシウム／リンのモル比1.67）を作製した。

【 0 0 5 4 】

$900^{\circ}\text{C}$ の大気炉で焼成した $0.50\text{g}$ の多孔質リン酸カルシウム粒子（粒径 $0.2\sim 0.6\text{mm}$ 、カルシウム／リンのモル比1.67）、 $1.35\text{g}$ の架橋アクリル粉体I（平均粒径 $15.0\mu\text{m}$ 、ケミスノーMP-1500H、綜研化学(株)製）、及び $0.15\text{g}$ の非架橋アクリル粉体II（平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ 、ケミスノーMP-1400、綜研化学(株)製）をアクリル粉体がリン酸カルシウム粒子を包囲するように混合し、加圧加熱装置の成形型（ $8\text{mm}\times 25\text{mm}\times$ 高さ $50\text{mm}$ ）に充填した。さらに充填した混合物の上にリン酸カルシウムブロックをその厚さ方向が成形型の高さ方向になるように設置した。

【 0 0 5 5 】

上記のように充填した成形型中の多孔質リン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子の混合物と、多孔質リン酸カルシウムブロックとを上下から $5\text{MPa}$ の圧力で加圧しながら、 $250^{\circ}\text{C}$ の加熱温度に5分間保持した。その後冷却し、室温で加圧を開放した。

【 0 0 5 6 】

得られたリン酸カルシウム-合成樹脂複合体をフライスを用いて加工し、図 1 に示す形状 (8 mm×25 mm×厚さ8 mm) とした。この複合体のリン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子からなる層の表面を、走査型電子顕微鏡で観察した結果、リン酸カルシウムがアクリル樹脂に覆われることなく表面に良好に露出していた。またリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は25.6 MPaであった。なお、三点曲げ強度測定は、複合体層の反積層方向が装置の上下に位置するように設置して行った。

【 0 0 5 7 】

## 実施例 2

メチルセルロース水溶液とリン酸カルシウム粉体との混合物を混練するスピードかつ時間を変更した以外実施例 1 と同様にして発泡スラリーを作製し、それを成形型枠内に流し込み成形し、80℃で72時間乾燥後、機械加工を施し、更に1000℃の大気炉で4時間焼成した。これにより気孔率10%の6 mm×25 mm×厚さ3 mmのリン酸カルシウムブロック (カルシウム／リンのモル比1.67) を作製した。

【 0 0 5 8 】

得られたリン酸カルシウムブロックを加圧加熱装置の成形型 (8 mm×25 mm×高さ50 mm) に設置した。その際リン酸カルシウムブロックの厚さ方向が成形型の高さ方向になるようにリン酸カルシウムブロックをキャビティー2aの底部の中央に設置した。次に1000℃の大気炉で焼成した1.00 gの多孔質リン酸カルシウム粒子 (平均粒径0.01 mm、カルシウム／リンのモル比1.67) 、0.998 gの架橋アクリル粉体I (平均粒径90.0 μm、ケミスノーMP-90G、綜研化学(株)製) 、及び0.002 gの非架橋アクリル粉体II (平均粒径1.5 μm、ケミスノーMP-1400、綜研化学(株)製) をアクリル粉体がリン酸カルシウム粒子を包囲するように混合し、リン酸カルシウムブロックの上から充填した。

【 0 0 5 9 】

上記のように充填した多孔質リン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子の混合物と、多孔質リン酸カルシウムブロックとを上下から20 MPaの圧力で加圧しながら、250℃の加熱温度に5分間保持した。その後冷却し、室温で加圧を開放した。

【 0 0 6 0 】

得られたリン酸カルシウム-合成樹脂複合体をフライスを用いて加工し、図3に示す形状(8 mm×25 mm×厚さ8 mm)とした。この複合体のリン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子からなる層の表面を、走査型電子顕微鏡で観察した結果、リン酸カルシウムがアクリル樹脂に覆われることなく表面に良好に露出していた。またリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は38.1 MPaであった。なお、三点曲げ強度測定は、複合体のリン酸カルシウムブロックが露出していない面が装置の上下に位置するように設置して行った。

【 0 0 6 1 】

### 実施例 3

カルシウム／リンのモル比及び発泡スラリーの混練スピードかつ時間を変更した以外実施例2と同様にして、1200℃の大気炉で4時間焼成した気孔率55%の8 mm×25 mm×厚さ1.5 mmの外形としたリン酸カルシウムブロック(カルシウム／リンのモル比1.50)を作製した。

【 0 0 6 2 】

得られたリン酸カルシウムブロックを加圧加熱装置の成型型(8mm×25 mm×高さ50 mm)に設置した。その際リン酸カルシウムブロックの厚さ方向が成型型の高さ方向になるようにリン酸カルシウムブロックをキャビティー2aの底部に設置した。次に1200℃の大気炉で焼成した1.00 gの多孔質リン酸カルシウム粒子(粒径0.2~0.3 mm、カルシウム／リンのモル比1.50)、0.98 gの架橋アクリル粉体I(平均粒径15.0 μm、ケミスノーMP-1500H、綜研化学(株)製)、及び0.02 gの非架橋アクリル粉体II(平均粒径1.5 μm、ケミスノーMP-1400、綜研化学(株)製)をアクリル粉体がリン酸カルシウム粒子を包囲するように混合し、リン酸カルシウムブロックの上から充填した。さらに充填した混合物の上にリン酸カルシウムブロックの厚さ方向が成型型の高さ方向になるように設置した。

【 0 0 6 3 】

上記のように充填した合成樹脂粒子の混合物と、多孔質リン酸カルシウムブロックとを上下から10 MPaの圧力で加圧しながら、200℃の加熱温度に5分間保持した。その後冷却し、室温で加圧を開放した。

【 0 0 6 4 】

得られたリン酸カルシウム－合成樹脂複合体をフライスを用いて加工し、図4に示す形状（8 mm×25 mm×厚さ8.1 mm）とした。この複合体の三点曲げ強度は28.6 MPaであった。なお、三点曲げ強度測定は、複合体層の反積層方向が装置の上下に位置するように設置して行った。

【 0 0 6 5 】

#### 実施例4

1000℃の大気炉で焼成した2.00 gの多孔質リン酸カルシウム粒子（粒径0.2～0.6 mm、カルシウム／リンのモル比2.00）、1.00 gの架橋アクリル粉体I（平均粒径15.0 μm、ケミスノーMP-1500H、綜研化学(株)製）、及び1.00 gの非架橋アクリル粉体II（平均粒径0.4 μm、ケミスノーMP-1000、綜研化学(株)製）をアクリル粉体がリン酸カルシウム粒子を包囲するように混合し、加圧加熱装置の成形型（内径9 mm×高さ60 mm）に充填した。

【 0 0 6 6 】

上記のように充填した多孔質リン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子の混合物を上下から5 MPaの圧力で加圧しながら、150℃の加熱温度に5分間保持した。その後冷却し、室温で加圧を開放した。得られたリン酸カルシウム－合成樹脂複合体を、旋盤を用いて加工し、複合体ブロック（外径6.9 mm×高さ27 mm）を得た。

【 0 0 6 7 】

また実施例1と同じ材料からなるリン酸カルシウムの管状成形体を1000℃の大気炉で2時間焼成し、気孔率40%で外径10 mm×内径7 mm×高さ25 mmの外形を有するリン酸カルシウム管状ブロック（カルシウム／リンのモル比2.00）を作製した。

【 0 0 6 8 】

得られたリン酸カルシウム－合成樹脂複合体ブロックを加圧加熱装置の成形型（キャビティの内径10 mm×高さ60 mm）に設置した。次にリン酸カルシウム管状ブロック内に前記複合体ブロック（内径6.9 mm×高さ27 mm）を充填した。

【 0 0 6 9 】

上記のように多孔質リン酸カルシウムと合成樹脂粒子からなるブロックを多孔

質リン酸カルシウムブロック内に充填した状態で、全体を上下から10 MPaの圧力で加圧しながら、250℃の加熱温度に10分間保持した。その後冷却し、室温で加圧を開放した。

#### 【 0 0 7 0 】

得られた複合体を、旋盤を用いて加工し、図5に示す形状（外径10 mm×高さ25 mm）とした。この複合体の三点曲げ強度は31.0 MPaであった。なお、三点曲げ強度測定は、複合体層の反積層方向が装置の上下に位置するように設置して行った。

#### 【 0 0 7 1 】

##### 【発明の効果】

上記の通り、本発明のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体は、複合体の表面少なくとも一部に極めて生体適合性の高いリン酸カルシウムブロックが露出しているため、優れた生体適合性を有している。かかる構造を有する本発明のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体は、人口歯根や骨補強材等の用途に好適である。

##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の一実施例によるリン酸カルシウム－合成樹脂複合体の構造を示す図であり、(a)は斜視図であり、(b)は縦断面図である。

【図 2】 本発明の別の実施例によるリン酸カルシウム－合成樹脂複合体の構造を示す図であり、(a)は斜視図であり、(b)は縦断面図である。

【図 3】 本発明のさらに別の実施例によるリン酸カルシウム－合成樹脂複合体の構造を示す図であり、(a)は斜視図であり、(b)は縦断面図である。

【図 4】 本発明のさらに別の実施例によるリン酸カルシウム－合成樹脂複合体の構造を示す図であり、(a)は斜視図であり、(b)は縦断面図である。

【図 5】 本発明のさらに別の実施例によるリン酸カルシウム－合成樹脂複合体の構造を示す図であり、(a)は斜視図であり、(b)は縦断面図である。

【図 6】 本発明の方法を実施するための真空加圧加熱装置の構成を示す概略図である。

【図 7】 図 6 の真空加圧加熱装置の成形部位を示す分解図である。

【図 8】 図 7 の真空加圧加熱装置の成形型にリン酸カルシウムブロック200及

び混合物 3 を充填した状態を示す縦断面図である。

【符号の説明】

I . . . 合成樹脂粒子I

II . . . 合成樹脂粒子II

100 . . . リン酸カルシウム粒子

200 . . . リン酸カルシウムブロック

1 . . . 加圧加熱装置

2 . . . 成形型

2a . . . キャビティー

3 . . . リン酸カルシウムブロック（又はリン酸カルシウムブロック及びリン酸カルシウム粒子）と、合成樹脂粒子I及びIIとからなる複合体

3a . . . リン酸カルシウム粒子と、合成樹脂粒子I及びIIとからなる混合物層

3b . . . 合成樹脂粒子I及びIIからなる混合物層

4a . . . 上パンチ

4b . . . 下パンチ

5a, 5b . . . ラム

6 . . . 真空チャンバー

7 . . . 真空ポンプ

8 . . . 電源

9 . . . 加圧駆動機構

10 . . . 制御部

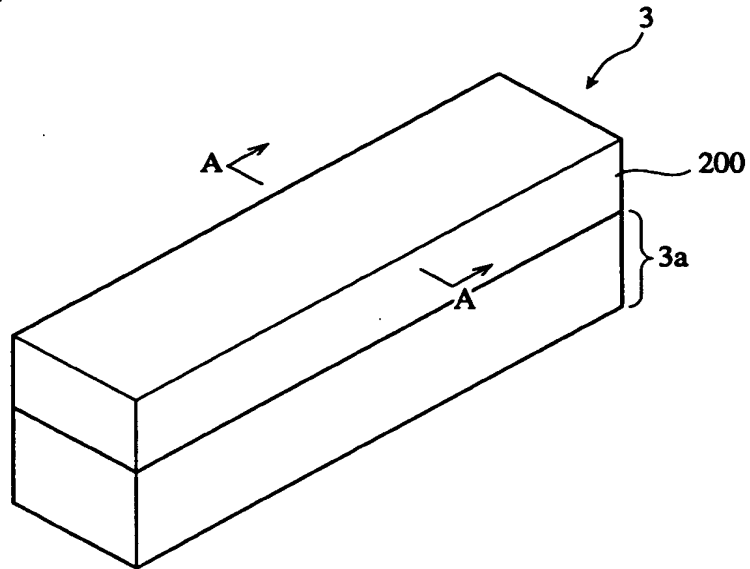
11 . . . ガスポンプ



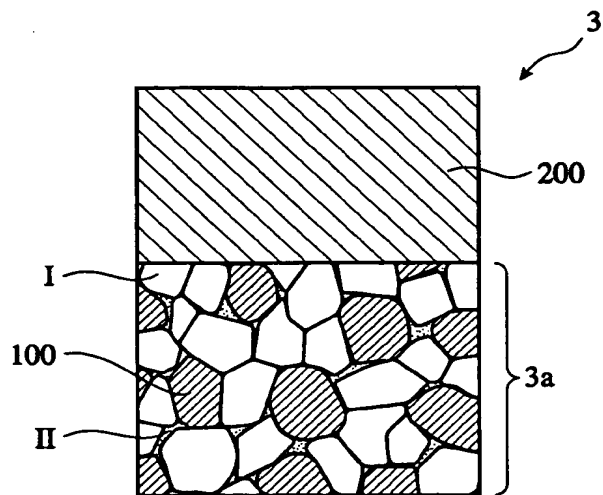
【書類名】 図面

【図 1】

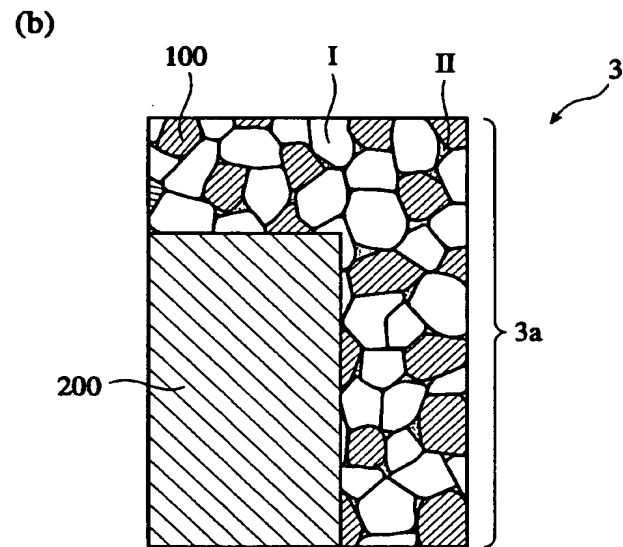
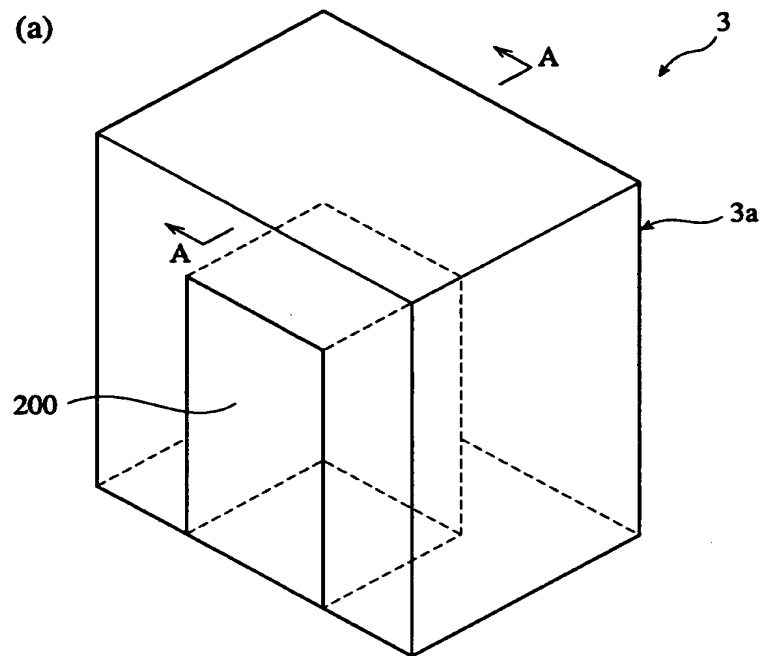
(a)



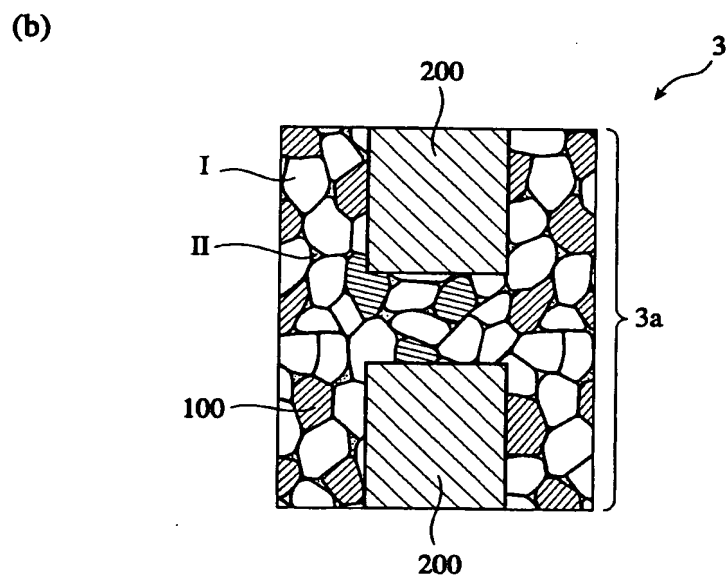
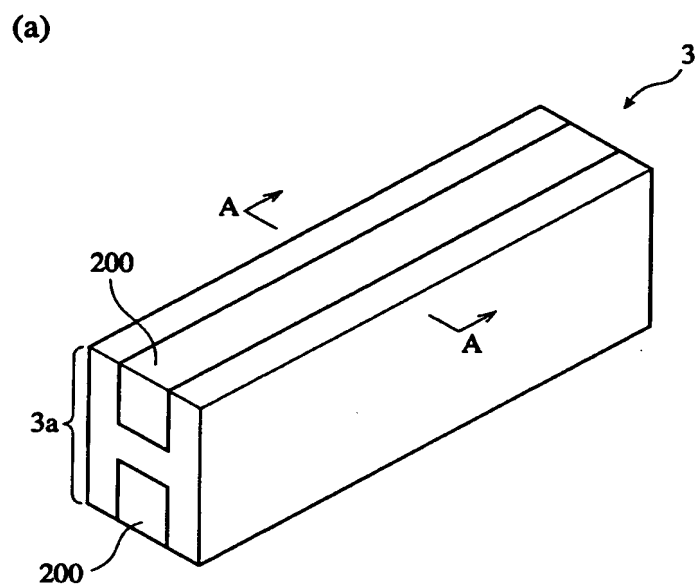
(b)



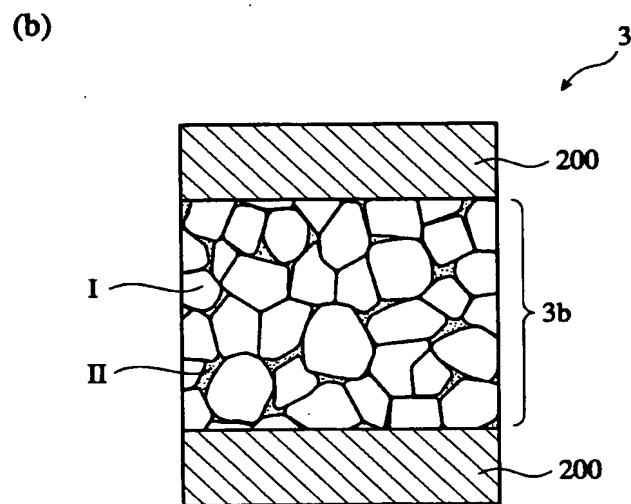
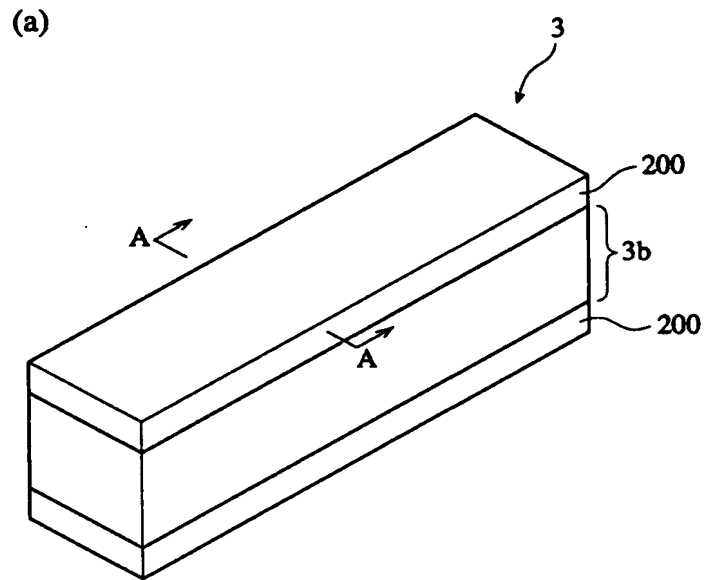
【図 2】



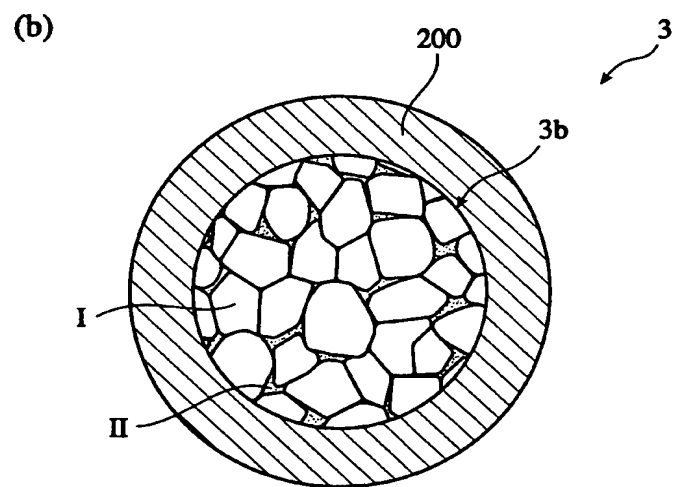
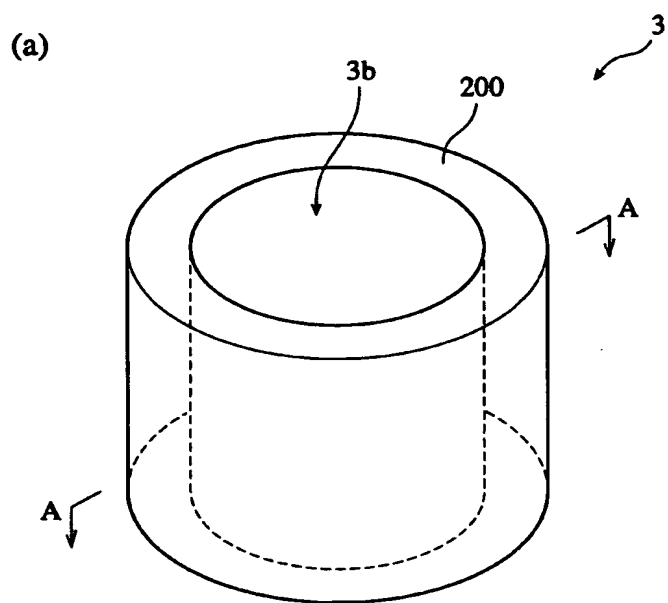
【図 3】



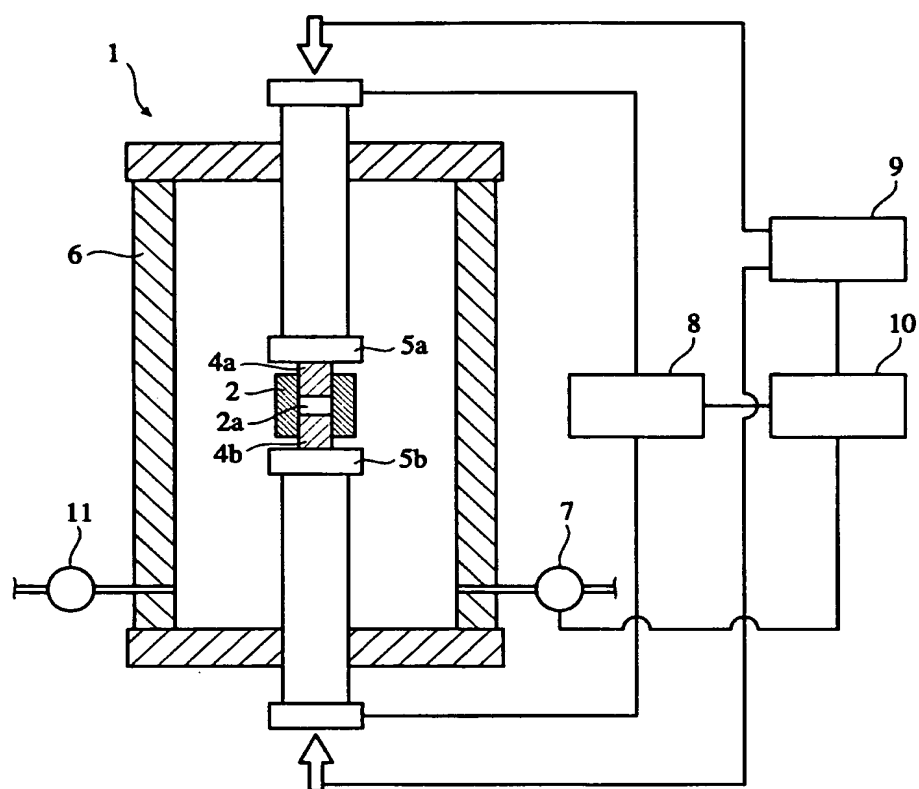
【図 4】



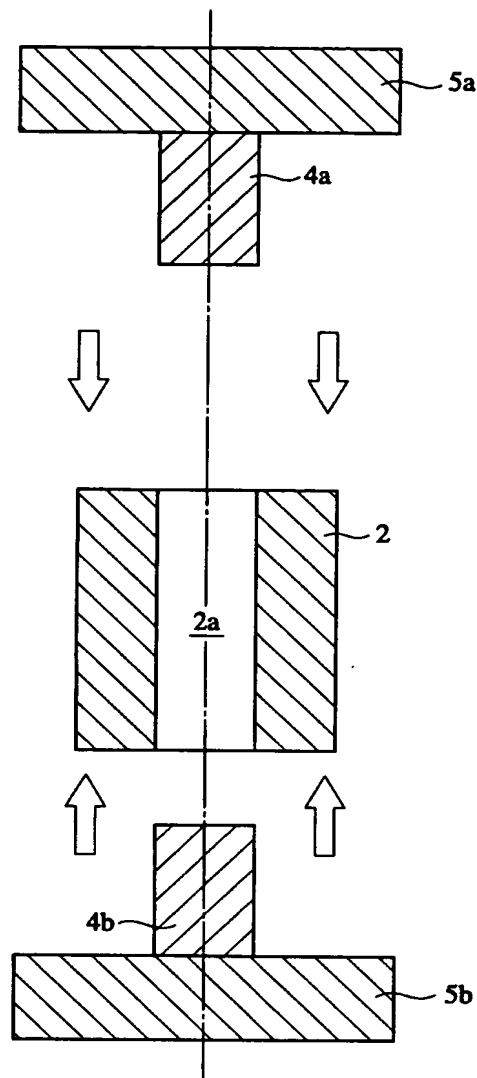
【図 5】



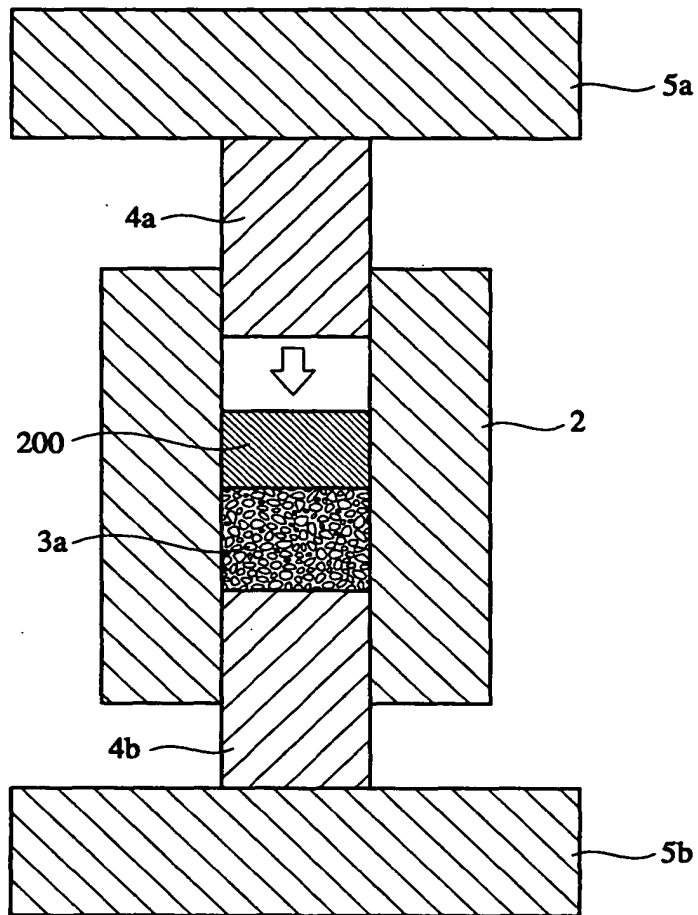
【図 6】



【図 7】



【図 8】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた加工性、耐衝撃性及び耐水性を有するとともに、生体適合性の高いリン酸カルシウム－合成樹脂複合体、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体は、リン酸カルシウムブロック（又はリン酸カルシウムブロック及びリン酸カルシウム粒子）と、予め少なくとも部分的に架橋した合成樹脂粒子Iと、架橋されていない合成樹脂粒子IIとを加圧加熱処理してなり、複合体の表面の少なくとも一部にリン酸カルシウムブロックが露出していることを特徴とする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000527]

1. 変更年月日 1990年 8月10日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都板橋区前野町2丁目36番9号  
氏 名 旭光学工業株式会社
2. 変更年月日 2002年10月 1日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都板橋区前野町2丁目36番9号  
氏 名 ペンタックス株式会社